



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

DS  
⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 236 994  
A1

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 87103284.3

⑮ Int. Cl.4: C07D 233/04, C07D 239/06,  
C07D 243/04, C07D 245/02

⑭ Anmeldetag: 07.03.87

⑯ Priorität: 11.03.86 DE 3607995

⑰ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

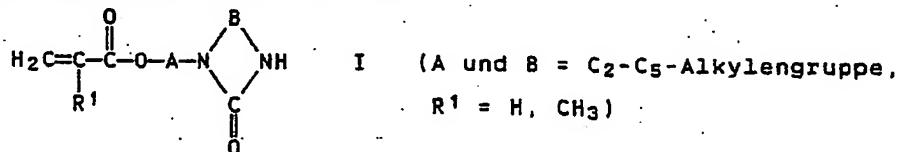
⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
16.09.87 Patentblatt 87/38

⑰ Erfinder: Merger, Franz, Dr.  
Max-Slevogt-Strasse 25  
D-6710 Frankenthal(DE)  
Erfinder: Hutmacher, Hans-Martin Dr.  
Ruedigerstrasse 70  
D-6700 Ludwigshafen(DE)  
Erfinder: Schwarz, Wolfgang, Dr.  
Wesostrasse 132  
D-7507 Pfinztal(DE)  
Erfinder: Nestler, Gerhard, Dr.  
Van-Leyden-Strasse 17  
D-6700 Ludwigshafen(DE)  
Erfinder: Szucsanyi, Maria Gyopar, Dr.  
Rene-Bohn-Strasse 4  
D-6700 Ludwigshafen(DE)  
Erfinder: Mueller-Mall, Rudolf, Dr.  
Ulmenweg 39  
D-6708 Neuhofen(DE)

⑰ Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL

⑯ Verfahren zur Herstellung von Acryl- und Methacrylsäureestern.

⑰ Herstellung von Acryl- oder Methacrylsäureestern I



durch Umsetzung eines Acrylates oder Methacrylates II

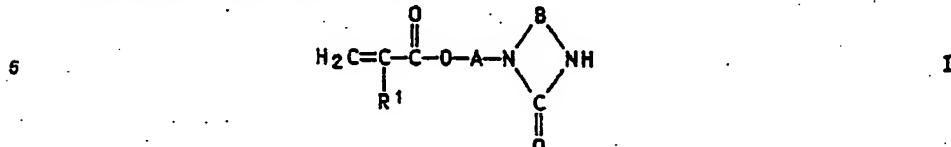


mit einem Heterocyclus III

EP 0 236 994 A1

Verfahren zur Herstellung von Acryl- und Methacrylsäureestern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues, verbessertes Verfahren zur Herstellung von Acryl- oder Methacrylsäureestern der Formel I

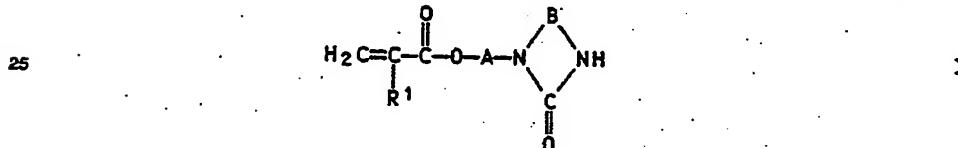


in der R<sup>1</sup> Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellt und A und B für eine verzweigte oder unverzweigte 10 Alkylengruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen.

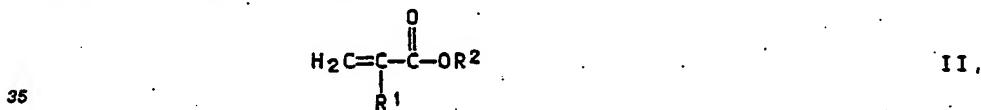
Diese Verbindungen sind interessante Comonomere z.B. für die Herstellung von Anstrichdispersionen oder von Lederhilfsmitteln (z.B. US-PS 2 828 224 oder 3 356 627). Sie werden z.B. nach dem in der US-PS 2 871 223 beschriebenen Verfahren ausgehend von Acryl- oder Methacrylsäurechlorid und Umesterung mit Imidazolidin-2-on-derivaten in Gegenwart eines tertiären Amins oder Pyridin erhalten. Dabei fallen jedoch 15 stöchiometrische Mengen an Ammoniumchloriden oder Pyridiniumhydrochlorid an, die vor der Weiterverarbeitung der Produkte abgetrennt werden müssen. Dadurch ist das Verfahren technisch aufwendig und für den technischen Maßstab praktisch ungeeignet. Außerdem entstehen beträchtliche Mengen an doppelsubstituierten Nebenprodukten.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein im technischen Maßstab durchführbares einfaches 20 und selektives Verfahren für die Herstellung von I zu finden, nach dem Produkte erhalten werden, die ohne aufwendige Reinigungsoperationen als Komponenten für Dispersionen verwendbar sind.

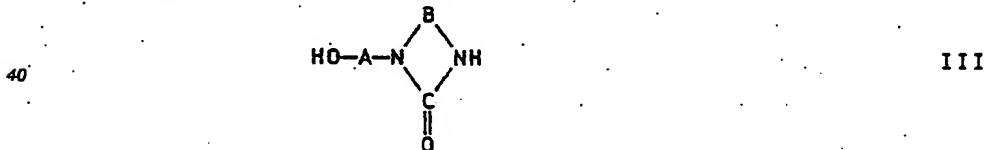
Dergemäß wurde ein Verfahren gefunden, nach dem Acryl- oder Methacrylsäureester der Formel I



in der R<sup>1</sup> Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellt und A und B für eine verzweigte oder unverzweigte 30 Alkylengruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen, vorteilhaft hergestellt werden, wenn man ein Acrylat oder Methacrylat der Formel II



in der R<sup>2</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, mit einem Heterocycloidal der Formel III



in Gegenwart von Titanalkoholaten oder Chelatverbindungen der Metalle Titan, Zirkonium, Eisen oder Zink 45 mit 1,3-Dicarbonylverbindungen umsetzt.

Der Erfolg des Verfahrens ist überraschend, da zu erwarten war, daß aufgrund des bifunktionellen Charakters von I leicht Folgereaktionen mit II auftreten würden, die der unmittelbaren Verwendung von I für Dispersionen entgegenstehen würden. Als Folge- bzw. Konkurrenzreaktion zur erfindungsgemäßen Umsetzung waren insbesondere basenkatalysierte Michael-Additionen zu erwarten. Solche Additionen von Acrylaten bzw. Methacrylaten an Harnstoffderivate z.B. die in der US-PS 4 211 804 verwendeten Dilisocyanate oder an Benzimidazolonderivate wie in der DE-OS 25 27 261 (Anspruch 10c und Beispiel 25) und der DE-AS 1 545 997 beschrieben sowie an Pyrimidin-Derivaten (s. z.B. Tetrahedron Letters, No.53, S. 4605-4606) sind allgemein bekannt. Beispielsweise sind bei der Umesterung von Methacrylsäureestern mit 1-(2-Hydroxyethyl)-imidazolidin-2-on leicht Folgereaktionen der gebildeten 1-(2-Methacroyloxyethyl)-imidazolidin-2-one zu 1-(2-Methacroyloxyethyl)-3-(2-carbalkoxipropyl)-imidazolidin-2-onen (Michaelprodukte) und/oder 1-

Die Umsetzung kann unter Normaldruck, Unter- oder Überdruck durchgeführt werden. Geeignete Reaktionstemperaturen sind 30 bis 150, bevorzugt 50 bis 130, insbesondere 70 bis 120°C. Die Umsetzung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen. Zweckmäßigerweise kann man so verfahren, daß man die Ausgangsstoffe II und III gemeinsam zum Sieden erhitzt und dabei kontinuierlich das freiwerdende Alkanol,

5 gegebenenfalls in Form seines Azeotrops mit dem Ester II abdestilliert. Die Reaktionszeiten liegen je nach Reaktionstemperatur und Katalysator bei ca. 1 bis 6 Stunden. Es ist auch möglich, die Umsetzung in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, z.B. Toluol oder Cyclohexan, durchzuführen.

Nach Beendigung der Reaktion kann der Katalysator, falls erforderlich, in an sich bekannter Weise abgetrennt werden. Tetraalkyltitanate lassen sich z.B. nach Hydrolyse mit Wasser durch Filtrieren oder 10 Zentrifugieren abtrennen.

Bei Verwendung von Zirkonium-2,4-pentandionat kann überraschend besonders vorteilhaft auf das Abtrennen des Katalysators verzichtet werden, ohne daß die anwendungstechnischen Eigenschaften beim Einsatz der Produkte in Acrylatdispersionen beeinträchtigt werden.

Das Produkt kann aus den Reaktionsgemischen in üblicher Weise, z.B. durch Abdampfen des überschüssigen Esters II isoliert werden. Es ist jedoch besonders zweckmäßig und wirtschaftlich, die Umsetzung mit einem (Meth)-acrylsäureester durchzuführen; der für den späteren Einsatz in Acrylatdispersionen nicht bzw. nicht vollständig abgetrennt werden muß, d.h. mit einpolymerisiert werden kann.

Bei Umsätzen über 90 % kann häufig ohne Qualitätseinbußen ebenfalls auf die Abtrennung entsprechender Anteile an unumgesetzter Hydroxiverbindung III verzichtet werden.

20 Im Vorf茲gsbereich fallen 20 bis 50 %ige Produktlösungen an, die direkt in Acrylatdispersionen einpolymerisiert werden können.

### Beispiel 1

25 2 700g Methylmethacrylat wurden zusammen mit 780 g 1-(2-Hydroxyethyl)-imidazolidin-2-on, 13 g Tetraethyltitannat und 2,7g Phenothiazin unter Röhren und Einleiten von ständig 0,9 l Luft zum Sieden erhitzt. Über eine Füllkörperkolonne wurden dabei in 5,3 Stunden 212 g des Azeotrops von Methanol mit Methylacrylat vom Siedepunkt 65°C abdestilliert.

30 Nach Beendigung der Umsetzung wurden zur Abtrennung des Katalysators nach Abkühlen auf 25°C 175 g Wasser zugegeben und der dabei ausfallende Niederschlag nach 0,5 Stunden durch Zentrifugieren abgetrennt (69 g).

35 Man erhielt 3 387g einer Lösung, die nach quantitativer HPLC-Analyse 31,9 % 1-(2-Methacroyloxyethyl)-imidazolidin-2-on entsprechend einer Ausbeute von 91 %, bezogen auf eingesetztes 1-(2-Hydroxyethyl)-imidazolidin-2-on, enthielt.

### Beispiel 2

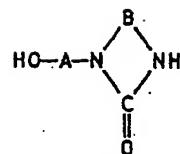
40 130 g 1-(2-Hydroxyethyl)-imidazolidin-2-on, 450g Methylmethacrylat, 0,7 g Zirkoniumacetylacetat und 0,1 g Phenothiazin wurden unter Röhren und Einleiten von ständig 0,9 l Luft zum Sieden erhitzt. Wie in Beispiel 1 wurden innerhalb von 2,6 Stunden 36 g des Azeotrops von Methanol mit Methylmethacrylat abdestilliert.

45 Es blieben 544 g Produktlösung zurück, die nach quantitativer HPLC-Analyse 33,4 % 1-(2-Methacroyloxyethyl)-imidazolidin-2-on entsprechend einer Ausbeute von 91,5 % bezogen auf eingesetztes 1-(2-Hydroxyethyl)-imidazolidin-2-on enthielten. Bei 93,7 % Umsatz entspricht dies einer Selektivität von 97,8 %.

### Beispiel 3

50 130 g 1-(2-Hydroxyethyl)-imidazolidin-2-on, 450 g Methylmethacrylat, 0,7 g Zinkacetylacetat und 0,1 g Phenothiazin wurden unter Röhren und Einleiten von ständig 0,9 l Luft zum Sieden erhitzt. Wie in Beispiel 1 wurden in 3,5 Stunden 40 g des Azeotrops von Methanol mit Methylmethacrylat abdestilliert.

55 Es blieben 540 g Produktlösung zurück, die nach quantitativer HPLC-Analyse 27,7 % 1-(2-Methacroyloxyethyl)-imidazolidin-2-on entsprechend einer Ausbeute von 75,6 % bezogen auf eingesetztes 1-(2-Hydroxyethyl)-imidazolidin-2-on enthielten. Bei 85,5% Umsatz entspricht dies einer Selektivität von 88,4 %.



III

5 In Gegenwart von Titanalkoholaten oder Chelatverbindungen der Metalle Titan, Zirkonium, Eisen oder Zink mit 1,3-Dicarbonylverbindungen umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Tetraalkyltitanaten durchführt.

10 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Acetylacetonaten des Zirkonium, Zink, Titan oder Eisen durchführt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Methyl- oder Ethylmethacrylat mit 1-(2-Hydroxyethyl)-imidazolidin-2-on umsetzt.

15 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Reaktion das freiwerdende Alkanol des Esters II kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren durchführt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Luftsauerstoff durchführt.

20

25

30

35

40

45

50

55